

SCHWEFELISOTOPENVARIATIONEN UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE LÖSUNG  
ERDWISSENSCHAFTLICHER PROBLEME

von

E. Pak, Wien

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am

23. November 1981

1. Allgemeines

Dieser Aufsatz möchte eine kurz gefaßte, leicht verständliche Einführung in die Isotopengeochemie des Schwefels im Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten in der Lagerstättengeologie geben.

Die meisten chemischen Elemente enthalten nicht einheitlich gleiche Atome, sondern solche mit unterschiedlicher Anzahl von Nukleonen (Kernteilchen) im Atomkern. Diese verschiedenen schweren "Spielarten" eines Elementes nennt man seine Isotope und kennzeichnet sie durch die Nukleonenzahl. Schwefel z.B. hat vier stabile Isotope:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ . Die instabilen, radioaktiven Isotope, die in der Natur nur ausnahmsweise vorkommen, bleiben hier außer Betracht. Da die Isotope eines Elementes sich chemisch gleich verhalten, ist ihre Häufigkeit in jedem Vorkommen dieses Elementes nahezu die gleiche. Für die genannten Schwefelisotope sind es ungefähr 95, 0,7, 4,3 bzw. 0,02 Prozent. Kleine Häufigkeitsschwankungen kommen jedoch infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der verschiedenen schweren Teilchen bei ihrer thermischen Bewegung zustande, nämlich erstens bei Gleichgewichten und zweitens bei unvollständigen Übergängen zwischen Phasen (z.B. Aggregatzustände oder chemischen Verbindungen). Die genaue Messung der Isotopenhäufigkeiten ist ziemlich aufwendig und erfordert ein Massenspektrometer. Der erste Nachweis der Schwefelisotopenvariationen gelang H.G.THODE 1949.

Das Verhalten der Isotope der leichten, geochemisch wichtigen Elemente H, C, N, O, S ist in den letzten 2 bis 3 Jahrzehnten recht gründlich erforscht worden, und die dabei gefundenen Häufigkeitsvariationen und ihre Gesetzmäßigkeiten haben wesentliche Einblicke in geochemische Prozesse ermöglicht und für viele Fragestellungen wertvolle Untersuchungsmethoden angeboten.

Für die Isotopenverteilung des Schwefels gibt Abb. 1 einen zunächst groben Überblick. Als Maß dienen die relativen Abweichungen des Verhältnisses der beiden häufigsten Isotope ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) von einem Standardwert, der durch meteoritischen Schwefel definiert ist (CDT: Canon Diablo Troilit). So kann man die Isotopenzusammensetzung einer Probe P durch eine Zahl, den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert, in Promille angeben:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_P - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} \times 1000 \text{ (‰)}$$

Positive -Werte bedeuten "schweren" Schwefel, d.h. leicht erhöhten Gehalt an schweren Isotopen. Man sieht aus Abb.1, daß Sulfidvorkommen (Erze) meist wesentlich "leichter" sind als Sulfate (Meerwasser, Evaporitgesteine). Dazwischen, und zwar nahe bei meteoritischem Schwefel ( $\delta^{34}\text{S} = 0$ ), liegen die magmatischen Gesteine, und man nimmt an, daß im Erdmantel und näherungsweise auch im Mittel in der Erdkruste die Schwefelisotopenzusammensetzung der meteoritischen gleicht. Demnach sind beim geochemischen Kreislauf des Schwefels Isotopenbevorzugungen (Fraktionierungen) aufgetreten, bei denen sich das schwere Isotop in der höheren Oxidationsstufe angereichert hat auf Kosten der Sulfide.

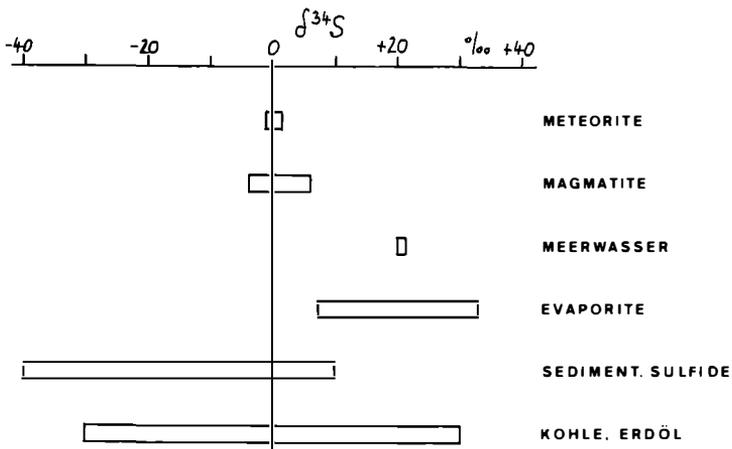


Abb. 1: Isotopenverteilung in einigen wichtigen Schwefelvorkommen (vereinzelt wurden auch  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bis gegen + 100 und - 100 ‰ gemessen)

Der weitaus bedeutendste Fraktionierungseffekt tritt bei der bakteriellen Sulfatreduktion auf, die in schlammigen Sedimenten am Meeresboden vor sich geht: Dort, wo der für die Lebewesen nötige Sauerstoff fehlt, aber im Wasser gelöstes Sulfat zur Verfügung steht, leben sulfatreduzierende Bakterien, die als Abfall ihrer Sauerstoffaufnahme Schwefelwasserstoff freisetzen. Bei diesem mehrstufig ablaufenden Stoffwechsel wird das leichte Schwefelisotop stark bevorzugt, sodaß das  $\text{H}_2\text{S}$  und die sich daraus bildenden sedimentären Sulfide meist (je nach den Bedingungen) 20 bis 60 ‰ leichter sind als das gelöste Sulfat. Bleibt dabei die Verbindung mit dem sehr großen Sulfatvorrat im Ozean aufrecht (offenes System), so ändert sich dessen Isotopenzusammensetzung nicht merklich. Besteht hingegen eine solche Verbindung nicht (abgeschlossenes System) oder nur teilweise und wird ein größerer Teil des Sulfates reduziert, so wird im restlichen Sulfat durch den Entzug leichten Schwefels der schwere stark angereichert, wobei dann auch die spät entstandenen Sulfide relativ schwer werden können. Solche abgeschlossene Bereiche können kleine Flüssigkeitseinschlüsse in den Sedimenten sein, aber auch ganze isolierte Meeresbecken.

## 2. Schwefelisotope in marinen Sulfaten

Man findet heute im Sulfat aller Ozeane eine einheitliche Schwefelisotopenzusammensetzung mit etwa + 20 ‰. Die gute Durchmischung kann man auch für frühere Epochen annehmen. Man hat weiters festgestellt, daß beim Eindunsten nur eine vernachlässigbare Isotopenfraktionierung auftritt, sodaß die entstehenden Sulfatgesteine ein bleibendes Zeugnis von der Isotopenverteilung im Meerwassersulfat ablegen. Man konnte daher erwarten, daß Evaporite gleichen Alters weltweit dieselben  $\delta$ -Werte ergeben und daß man auf diese Weise die möglichen Veränderungen des  $\delta$ -Wertes im Meer während der Erdgeschichte rekonstruieren kann. Deshalb wurden (besonders von H.G. THODE und H. NIELSEN) umfangreiche Isotopenmessungen an Evaporiten bekannten Alters durchgeführt,

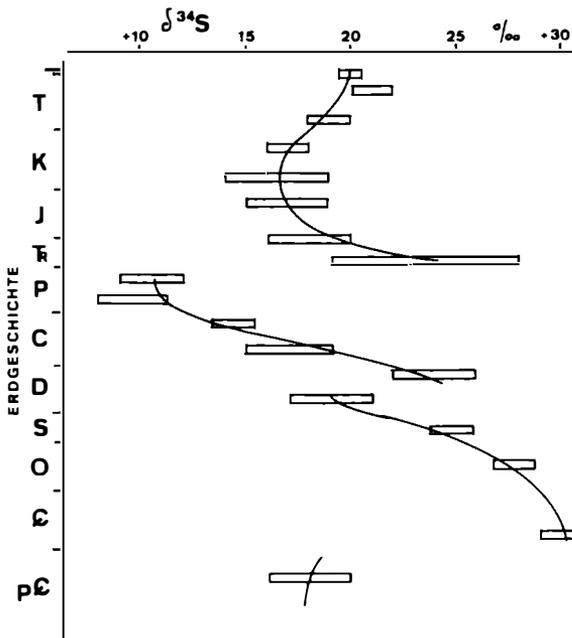


Abb. 2: Schwefelisotopenwerte in Evaporiten und die  $\delta^{34}\text{S}$ -Alterskurve für Meerwasser (schematisch)

deren Ergebnisse schematisch in Abb.2 zusammengestellt sind. Tatsächlich hat sich demnach die Schwefelisotopenzusammensetzung des Meeres in geologischen Zeiträumen stark verändert, und zwar anscheinend regellos. Allerdings weisen die Werte in den einzelnen Epochen deutliche Streuungen auf, doch ist das nicht verwunderlich, denn die Eindunstungsbecken waren nicht immer mit dem Weltmeer in Verbindung, sondern teilweise abgeschlossen, weshalb der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert dieser Becken durch Sulfatreduktion verfälscht sein kann. Doch glaubt man trotz dieser Streuungen, den Verlauf der " $\delta^{34}\text{S}$ -Alterskurve" zumindest für das Phanerozoikum im wesentlichen rekonstruiert zu haben.

Die Erklärung für die zunächst erstaunliche Variation der Schwefelisotopenzusammensetzung im Meerwasser muß vom geochemischen Kreislauf des Schwefels ausgehen: Meerwassersulfat wird abgeschieden in Form von Evaporiten (praktisch ohne Isotopenveränderung) und nach bakterieller Reduktion als Sulfid-sedimente (leichter Schwefel wird dem Meer entzogen). Nach Hebung der Sedimente gelangen die Evaporite nach Auslaugung, die Sulfide nach Verwitterung (Oxidation) gemeinsam mit verwitterten Magmatiten wieder als gelöstes Sulfat ins Meer zurück. Demnach treten hohe  $\delta$ -Werte im Meerwasser dann auf, wenn die Bedingungen für biologische Aktivität günstig waren, wie man z.B. für das Altpaläozoikum auch aufgrund anderer Hinweise annehmen kann. Wenn hingegen der Transport verwitterter Gesteine mit eher leichtem Schwefel ins Meer im Zuge von Gebirgsbildungen zunimmt, fallen die  $\delta$ -Werte im Meer, was etwa für

die Zeit der variszischen Orogenese im Jungpaläozoikum zutrifft. Solche Vorstellungen geben zwar für das Verständnis der Alterskurve wichtige Gesichtspunkte, doch sind die Ursachen für ihren genauen Verlauf im einzelnen noch lange nicht geklärt. Besonders rätselhaft sind die drei in Abb.2 ersichtlichen fast sprungartigen Veränderungen gegen Ende des Präkambriums, in Devon und in der Untertrias. Wenn man nämlich quantitative Abschätzungen des Schwefelkreislaufes anstellt, so sind diese wohl mit den sonstigen Veränderungen, nicht aber mit jenen unverstündlich abrupten vereinbar. Eine Erklärung (von W.T. HOLSER) wäre, daß vor einem solchen Ereignis durch lange Zeiträume reichliche Evaporit- und bakteriogene Sulfidabscheidung mit  $\delta^{34}\text{S}$ -Erhöhung in isolierten Becken (Mittelmeeren) vor sich gegangen und dann infolge plötzlicher, katastrophenartiger Zerstörung der trennenden Barrieren die Vermischung dieser lokalen Vorräte schweren Sulfats mit dem Weltmeer erfolgt sei. Doch ist dies noch keineswegs gesichert.

Trotzdem die Ursachen nur teilweise bekannt sind, kann der Verlauf der  $\delta^{34}\text{S}$ -Alterskurve im wesentlichen (bis auf einige Details) als gesichert gelten. Sie kann nun dazu dienen, marine Sulfate, vor allem Evaporite, deren Alter noch fraglich ist, mit Hilfe von Schwefelisotopenuntersuchungen zu "datieren", d.h. einzustufen. Einem gemessenen  $\delta$ -Wert entsprechen zwar im allgemeinen mehrere Alterswerte, doch sind mit anderweitigen Informationen oft nur Entscheidungen erforderlich, z.B. Perm oder Trias. Im Perm mit seinem extrem niedrigen Wert ist die Zuordnung sogar eindeutig. Der aus lokaler Anreicherung gewonnene Hinweis auf geschlossene Becken kann zusätzlich wertvoll sein.

Beispielsweise konnten Messungen des Verfassers das Alter des nordalpinen Salinars aufklären: Nahezu alle österreichischen Salzlagerstätten enthalten sowohl permische (meist vorherrschend) als auch triadische Anteile. An der Perm-Trias-Grenze ergaben sich auch andere interessante Ergebnisse.

Weiters läßt sich mit Hilfe der Alterskurve die marine Herkunft von Sulfaten belegen: z.B. ergaben Untersuchungen an Schwerspäten aus den Ost- und Südalpen fast durchwegs Werte, die zum entsprechenden Meerwassersulfat passen, was zur Annahme syngenetischer Abscheidung berechtigt.

### 3. Schwefelisotope in sulfidischen Lagerstätten

Als man gleich nach Entdeckung der Schwefelisotopenvariationen die ersten Erzlagerstätten daraufhin untersuchte, fanden sich zwei deutlich unterschiedliche Typen: einerseits recht einheitliche  $\delta$ -Werte nahe Null bei den Sulfiden in Lagerstätten magmatischer Herkunft, andererseits sehr uneinheitliche, doch vorwiegend ziemlich leichte Sulfide in sedimentären Lagerstätten. Im ersten Fall wurde Schwefelzufuhr aus dem Erdmantel angenommen, der vermutlich eine ähnliche Isotopenzusammensetzung wie Meteoriten hat, im zweiten Fall konnte man aus der starken, aber wechselhaften Isotopenfraktionierung auf die Bildung der Sulfide nach bakterieller Sulfatreduktion schließen. Da die Unterscheidung zwischen magmatischen und sedimentären, epi- und syngenetischen, hoch- und tiefthermalen, abiogenen und bakteriogenen Lagerstätten vielfach problematisch war, setzte man große Hoffnungen in die Ergebnisse der Schwefelisotopenuntersuchungen.

Der Gegensatz "Werte nahe Null" - "schwankend negative Werte" erwies sich bald als zu vereinfacht angesichts der Vielfalt der Natur. Zwar gibt es Lagerstätten, die in dieses Schema passen, doch ergaben sich anderswo gravierende Modifikationen und Mischtypen. Bakteriogene Sulfide weichen manchmal von der üblichen Isotopenverteilung ab: Konstante Lebensbedingungen der Bakterien im offenen System (Becken) können auch relativ einheitliche Sulfidwerte zur Folge haben, die auch nicht unbedingt weit im Negativen liegen müssen, wenn die Isotopenfraktionierung eher klein und der  $\delta$ -Wert des Meerwassers gerade hoch war. In geschlossenen Bereichen (Schwellenfazies) reichen die stark streuenden  $\delta$ -Werte der Sulfide oft weit ins Positive; in diesem

Fall findet man oft auch die entsprechenden  $^{34}\text{S}$ -Anreicherungen im Sulfat. Die nun möglicherweise fast symmetrisch um Null liegende Verteilung der Sulfide kann noch durch stärkere Metamorphose, die meist homogenisierend wirkt, eingeeengt werden und schließlich der der magmatogenen Bildungen stark ähneln. Umgekehrt kann sich auch ohne Mitwirkung von Lebewesen eine Abweichung der  $\delta$ -Werte von Null ergeben: Selbst bei magmatischer, also hochthermaler Bildung, bei der die Sulfide nahezu dieselbe Isotopenzusammensetzung behalten wie die Schmelze, kann sedimentärer Schwefel aus wiederaufgeschmolzener Erdkruste das  $\delta$  der Schmelze in beide Richtungen (durch schwere Sulfate oder leichte Sulfide) verschieben. Bei niedrigeren Temperaturen, wie sie für hydrothermale Lagerstätten charakteristisch sind, treten in der Regel Fraktionierungen zwischen verschiedenen Mineralphasen auf, in Form von Sukzessionen (z.B. frühe Bildungen leichter als späte) oder Gleichgewichten zwischen den Phasen (siehe unten). So kann es vorkommen, daß auch abiogene Sulfide relativ breite  $\delta$ -Verteilungen im negativen Bereich besitzen, die aber bei näherer Betrachtung noch geordnet sind, im Gegensatz zu den regellosen Verteilungen bakterieller Bildungen. In vielen Lagerstätten bestehen auch verschiedene Herkunftsweisen nebeneinander: z.B. die Blei-Zink-Erze hydrothermal, Baryt aus Meerwassersulfat durch hydrothermal zugeführtes Barium ausgefällt, schließlich Pyrit bakteriogen.

Die kurz angedeuteten Effekte, die das ursprüngliche einfache Schema verkomplizieren, ja geradezu scheinbare Umkehrungen bewirken, machen jedoch den Wert und die Aussagekraft der Schwefelisotopenanalysen keineswegs zunichte. Aus nur wenigen Meßwerten können freilich meist keine oder nur sehr unsichere Schlüsse gezogen werden. Es erweist sich im allgemeinen als notwendig, jede Lagerstätte eingehend zu untersuchen, also alle schwefelhaltigen Phasen in genügender Anzahl mit sorgfältiger Probenauswahl einzubeziehen, um Unterschiede oder Einheitlichkeiten statistischer signifikant beurteilen und hinsichtlich der genetischen Bedingungen deuten zu können.

Die nur allgemeine, eher andeutende Darstellung des Schwefelisotopenverhaltens in Sulfidlagerstätten muß in diesem Rahmen genügen. Das Eingehen auf konkrete Beispiele würde umfangreichere lagerstättenkundliche Abhandlungen erfordern (Versuche in dieser Richtung sind z.B. in den am Schluß zitierten Arbeiten von H. NIELSEN zu finden). Durch fast drei Jahrzehnte wurden unzählige Lagerstätten mehr oder weniger gründlich untersucht. Vielfach konnten Auffassungsunterschiede hinsichtlich der Entstehung mit Hilfe der Schwefelisotope beseitigt werden. In manchen anderen Fällen blieben sie zwar bestehen, doch sind jedenfalls durch diese Untersuchungen neue und befruchtende Beiträge zu einer Klärung zustande gekommen.

Ein wichtiges Detail bei der Untersuchung hydrothermaler Erzlagerstätten sind die Gleichgewichtsfractionierungen der Schwefelisotope: Wenn sich aus einer Erzlösung oder Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht ("koexistent") Minerale bilden, so ergibt sich stets die Reihenfolge

$$\delta_{\text{Pb}} < \delta_{\text{Cu}} < \delta_{\text{Zn}} < \delta_{\text{Fe}} \ll \delta_{\text{Ba}}$$

für die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der einzelnen Sulfide und des Baryts. Dabei sind die Differenzen von der Temperatur abhängig, und Abb.3 zeigt die erstmalig von H. SAKAI erkannten quantitativen Zusammenhänge. Zwischen den verschiedenen Sulfiden (dargestellt ist als Beispiel das Paar  $\text{ZnS} - \text{PbS}$ , für die anderen ist es ähnlich) sind die Unterschiede um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die zwischen Sulfiden und Sulfat. Bei sehr hohen Temperaturen sind die Unterschiede unmeßbar, andererseits stellen sich unter 250 bis 300 °C Gleichgewichte kaum ein. Dazwischen ergibt sich nun die Möglichkeit einer Messung der Bildungstemperatur. Indem man die Übereinstimmung der Temperaturen prüft, die sich aus mehreren Mineralpaaren ergeben, vergewissert man sich, ob sich bei der Mineralisation wirklich Gleichgewichte ausbilden konnten.

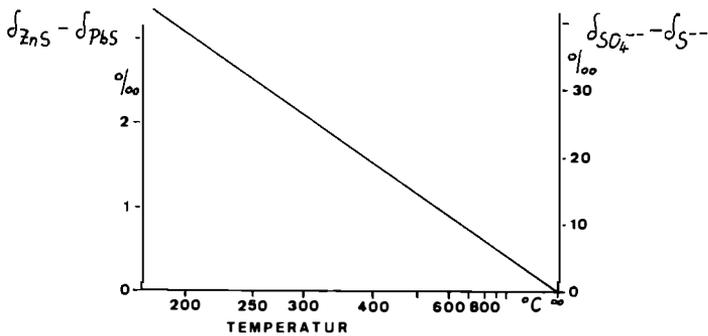


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsfractionierungen zwischen ko-existenten Sulfiden (z.B. Zinkblende und Bleiglanz, links) und zwischen Sulfid und Sulfat (rechts)

Die Bedingungen dafür, welche Minerale sich überhaupt aus einer bestimmten Erzlösung ausscheiden und welche Folgen das für die Verteilung der Schwefelisotope hat, wurden erstmalig von H. OHMOTO (1972) angegeben. Er fand, daß darauf außer der Temperatur noch eine Reihe weiterer physikochemischer Größen wie pH-Wert, Sauerstoffangebot, Schwefelkonzentration usw. wesentlichen Einfluß haben. Ohne die komplexen Zusammenhänge hier genauer wiedergeben zu können, sei aber auf das aufsehenerregende Ergebnis hingewiesen, daß derart leichte Sulfide, wie sie sonst nur als bakteriogene Bildungen gedeutet worden waren, im Extremfall auch auf anorganischem Wege entstehen können. Es wurden auch die theoretischen Grundlagen erarbeitet, die es unter Umständen gestatten, aus der Schwefelisotopenverteilung in einer hydrothermalen Lagerstätte die genannten physikochemischen Parameter und deren Veränderung während der Erzabscheidung zu rekonstruieren.

#### 4. Schlußbemerkung

Es konnten nur einige der wichtigsten Aspekte der Schwefelisotopen-Geochemie skizziert werden. Weitere Forschungsgebiete seien wenigstens aufgezählt: Schwefel Spuren in verschiedenen Gesteinen und in rezenten schlammigen Sedimenten, vulkanische Gase und Absätze, Schwefel in Kohle, Erdöl, Erdgas und in der Atmosphäre, hydrologische Untersuchungen an Grund- und Oberflächenwässern. Eine umfangreiche Literaturliste erscheint nicht angebracht; zwei neuere Übersichtsartikel, die weitere Zitate enthalten, erschließen einen näheren Zugang zu verschiedenen Fragestellungen.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß der Verfasser im Institut für Radiumforschung und Kernphysik der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Wien ein Labor für Isotopenmessungen betreibt, das allen zur Verfügung steht, die sich von solchen Untersuchungen Hilfe für ihre Problemstellungen erhoffen.

#### Auswahl aus der sehr umfangreichen Literatur:

NIELSEN, H. (1978): Sulfur isotopes in nature. In: Handbook of geochemistry (K.H. WEDEPOHL, ed.), vol.II, part 5. Springer

NIELSEN, H. (1979): Sulfur isotopes. In: Lectures in isotope geology (E. JÄGER and J.C. HUNZIKER, eds.). Springer